油橄榄果渣抗氧化部位化学成分的研究

陈根振[1,2]，王蝴蝶[1,2]，裴栋[2,3]，黄新异[2]，邸多隆[2,3]*

（1. 甘肃中医药大学 药学院，兰州 730000；2. 中国科学院兰州化学物理研究所，中国科学院西北特色植物资源化学重点实验室和甘肃省天然药物重点实验室，兰州 730000；3. 青岛市资源化学与新材料研究中心，山东 青岛 266000）

摘　要：为了开展油橄榄果渣中主要抗氧化活性成分的研究，该文通过 1,1-二苯基-2-苦肼基自由基（DPPH·）法测定了油橄榄果渣不同提取部位的清除 DPPH 的能力，并采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 等柱色谱方法对抗氧化活性部位的化合物进行分离，同时运用核磁共振波谱等方法鉴定了化合物的结构。结果表明：油橄榄果渣的乙酸乙酯部位具有显著的抗氧化活性，其清除 DPPH·自由基的半数抑制浓度（IC_{50}）为 119.11 μg·mL^{-1}；从该活性部位分离得到 17 个化合物，分别鉴定为没食子酸（**1**）、羟基酪醇（**2**）、原儿茶酸（**3**）、酪醇（**4**）、儿茶素（**5**）、香草酸（**6**）、咖啡酸（**7**）、香草醛（**8**）、丁香酸（**9**）、木犀草苷（**10**）、橄榄苦苷（**11**）、丁香酚（**12**）、槲皮素（**13**）、木犀草素（**14**）、芦丁（**15**）、山楂酸（**16**）、齐墩果酸（**17**）。其中，化合物 **1**、**6**、**7**、**9**、**15** 为首次从油橄榄果渣中分离得到。该研究明确了油橄榄果渣的抗氧化物质基础，为油橄榄果渣进一步的高值化利用提供了科学依据。

关键词：油橄榄果渣，乙酸乙酯部位，抗氧化活性，化学成分，结构鉴定

中图分类号：Q946　　　　　　　　　　**文献标识码：**A

Study on chemical components of antioxidant extract in *Olea europaea* pomace

CHEN Genzhen[1,2], WANG Hudie[1,2], PEI Dong[2,3], HUANG Xinyi[2], DI Duolong[2,3]*

(1. *College of Pharmacy*, *Gansu University of Chinese Medicine*, Lanzhou 730000, China; 2. *CAS Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resource and Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province*, *Lanzhou Institute of Chemical Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, Lanzhou 730000, China; 3. *Qingdao Center of Resource Chemistry and New Materials*, Qingdao 266000, Shandong, China)

Abstract: The purpose of this study is to investigate the main antioxidant active components in *Olea europaea* pomace. The antioxidant ability of different extracts from *O. europaea* pomace was determined by 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH·) free radical scavenging method. Furthermore, the antioxidant compounds were extracted with solvents, isolated by various column chromatography (silica gel, ODS and Sephadex LH-20), and identified by nuclear magnetic resonance spectrum (NMR). The results were as follows: The ethyl acetate extracts of *O. europaea* exhibited potent antioxidant activity, characterized with half-inhibitory concentration (IC_{50}) at 119.11 μg·mL^{-1}; Seventeen compounds, gallic acid (**1**), hydroxytyrosol (**2**), protocatechuic acid (**3**), tyrosol (**4**), catechin (**5**), vanillic acid (**6**), caffeic acid (**7**), vanillin (**8**),

---

基金项目：国家重点研发计划资助（2019YFD1002400, 2019YFD1002404）；甘肃省重点研发计划（20YF3FA022）[Supported by National Key R & D Program of China (2019YFD1002400, 2019YFD1002404); Key Research and Development Program of Gansu Province (20YF3FA022)]

第一作者：陈根振（1998-），硕士研究生，从事中药物质基础及质量控制研究，（E-mail）3390471945@qq.com。

***通信作者：**邸多隆，博士，教授，研究员，从事天然产物分离分析及质量控制方法研究，（E-mail）didl@licp.cas.cn。

syringic acid (**9**), cynaroside (**10**), oleuropein (**11**), eugenol (**12**), quercetin (**13**), luteolin (**14**), rutin (**15**), maslinic acid (**16**), oleanolic acid (**17**), were isolated from the antioxidant part of *O. europaea* pomace. Among them, compounds **1**, **6**, **7**, **9**, and **15** were isolated from *O. europaea* pomace for the first time. The study identified the material basis of *O. europaea* pomace against oxidative stress, which provides a reference for its development and high-value application.
Key words: *Olea europaea* pomace, ethyl acetate extract, antioxidant activity, chemical components, structural identification

油橄榄（*Olea europaea*）系木犀科木犀榄属油料植物，是人类最早认识、驯化和种植的油料作物之一。我国自 1964 年以来，开始陆续引种油橄榄品种 100 多个（张佳等，2013），现主要在甘肃陇南、云南西北部、四川广元和达州等地种植（王着，2012）。橄榄油是“地中海膳食模式”中最重要的组成部分之一，它是在常温下通过纯物理方法冷榨提取的果肉油，被誉为“飘香的软黄金”（Guo et al., 2018）。

油橄榄果渣是在橄榄油生产加工过程中产生的副产物，其中含有黄酮类（张华玲等，2016）、萜类（Claro-Cala et al., 2020）和酚类（Css et al., 2019；Speroni et al., 2020）等多种化学成分。据报道，每吨油橄榄鲜果经榨油后会产生 350~400 kg 果渣（苏瑶等，2021）。油橄榄果渣作为一种生物废弃物，一般的处理方式是被当作肥料和燃料处理，或者被当作废弃物直接丢弃，这些处理方式不但造成了环境的污染而且忽略了该资源的潜在价值，不符合循环经济的理念（张华玲等，2016）。如何提高油橄榄果渣的利用率是油橄榄产业亟须解决的关键性问题。为此，本文以油橄榄果渣为研究对象，通过 DPPH 法评价了油橄榄果渣不同提取部位的抗氧化能力，并利用多种柱色谱技术对其主要的抗氧化部位的化学成分进行了系统的研究，分离得到 17 个化合物，其中，化合物没食子酸（**1**）、香草酸（**6**）、咖啡酸（**7**）、丁香酸（**9**）和芦丁（**15**）为首次从油橄榄果渣中分离得到，为油橄榄果渣抗氧化活性产品的开发供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器和材料

Agilent 1260 制备高效液相色谱仪（G1311A 二元泵，G1315D DAD 检测器，ChemStation 色谱工作站，美国 Agilent 公司）；中压制备液相色谱系统（NP7010C 二元泵，NU3000C 检测器，Easy Chrom-1000 色谱工作站，江苏汉邦科技有限公司）； LC-MS 8050 三重四极杆质谱仪（日本岛津公司）；ULTRA SHIELD 400 plus 核磁共振波谱仪（德国布鲁克公司）；高速多功能粉碎机（SS-1022 型，武义海钠电器有限公司）； UV756 紫外-可见分光光度计（上海佑科仪器仪表有限责任公司）。

Sephadex LH-20 填料（美国 GE Healthcare 公司)；ODS 色谱柱（SinoChrom ODS-BP，4.6 mm × 250 mm，5 μm)；柱色谱用硅胶（200~300 目，青岛海洋化工厂)；薄层色谱用硅胶板（GF_{254}，青岛海洋化工厂)；1,1-二苯基-2-苦基苯肼（DPPH ·)（上海麦克林生化科技有限公司)；维生素 C（天津市登峰化学试剂厂)；制备液相所用试剂均为色谱纯；提取分离所用试剂均为分析纯；实验用水为蒸馏水。

实验用油橄榄果渣经西北师范大学孙坤教授鉴定为木犀科木犀榄属油橄榄 （*Olea europaea*）的果实经冷榨提取果肉油后得到的废弃物，来自陇南田园油橄榄科技开发有限公司。

1.2 提取和分离

称取干燥的油橄榄果渣 3.85 kg，粉碎，75%乙醇（料液比 1:10）回流提取 3 次，每次 1 h，过滤，合并滤液，减压浓缩至无醇味，得橄榄果渣混悬液。加入适量去离子水后，依次用 3 倍体积石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取，减压回收溶剂，分别得到石油醚部位

（164.76 g，标记为部位 A），乙酸乙酯部位（77.61 g，标记为部位 B），正丁醇部位（50.00 g，标记为部位 C）和水部位（121.20 g，标记为部位 D），各部位萃取物分别占干燥油橄榄果渣总重量的 4.28%、2.02%、1.30%和 3.15%。

1.3 抗氧化活性部位筛选

参考李春爱等（2022）的方法略作调整，通过 DPPH·自由基的清除能力来确定油橄榄果渣不同提取部位的抗氧化活性。步骤如下：（1）0.2 mmol·L^{-1} DPPH·乙醇溶液的配制：精密称取 0.039 5 g DPPH·，加入 95%乙醇溶解并定容至 100 mL 容量瓶中，即得 1 mmol·L^{-1} DPPH·乙醇母液；用时取 10 mL 定容至 50 mL，即得 0.2 mmol·L^{-1} DPPH·乙醇溶液。（2）样品溶液的配制：精密称取油橄榄果渣不同提取部位浸膏 0.010 0 g，加入甲醇定容至 10 mL，得到 1 mg·mL^{-1}的样品溶液，并用甲醇稀释得到 5 个质量浓度梯度的样品溶液，其质量浓度分别为 50、100、150、200、250 μg·mL^{-1}。（3）DPPH·自由基清除能力的测定：将 2 mL 样品溶液添加到 2 mL 含 0.2 mmol·L^{-1} DPPH·乙醇溶液中，混合均匀，室温放置 30 min，在 517 nm 处测定吸光度。

$$\text{DPPH 清除率} = [1-（A_i-A_j）/A_c] \times 100\% \quad ①$$

式中：A_i 为样品的吸光度；A_j 为参比的吸光度；A_c 为空白的吸光度。

表 1 DPPH 清除率的实验方法

Table 1 Experimental methods of DPPH·scavenging activity

指标 Index	具体步骤 Specific steps
调零 Zero setting	2 mL 95%乙醇+2 mL 甲醇 2 mL 95% ethanol+2 mL methanol
Aj	2 mL 样品（不同浓度）+2 mL 95%乙醇 2 mL sample (different concentration) +2 mL 95% ethanol
Ai	2 mL 样品（不同浓度）+2 mL DPPH· 2 mL sample (different concentration) +2 mL DPPH·
Ac	2 mL DPPH·+2 mL 甲醇 2 mL DPPH·+2 mL methanol

1.4 化学成分分离

取乙酸乙酯部位萃取物（77.61 g），用少量甲醇溶解，与硅胶拌样（1:3），采用硅胶柱色谱分离。以二氯甲烷-甲醇（比例分别为 50:1、25:1、15:1、10:1、8:1、6:1、1:1）溶剂系统梯度洗脱，使用薄层色谱合并相同的组分，共得到 7 个部位，编号为 Fr.1~7。其中 Fr.2（3.1 g）中析出了大量的白色粉末，重结晶后得到化合物 **16**（0.5 g），Fr.2 的剩余部分（2.3 g）采用硅胶柱色谱分离，以二氯甲烷-甲醇（10:1）溶剂系统洗脱，分别得到化合物 **17**（75.1 mg）、**15**（8.4 mg）、**14**（15.3 mg）、**13**（22.7 mg）。Fr.3（1.8 g）经制备液相色谱（流动相为甲醇和水，0~10 min，甲醇 17%；10~20 min，甲醇 17%~20%；20~25 min，甲醇 20%~30%；25~45 min，甲醇 30%~40%；45~60 min，甲醇 40%。）梯度洗脱，分离得到化合物 **8**（8.7 mg）、**9**（10.3 mg）、**10**（9.8 mg）、**11**（23.5 mg）、**12**（7.5 mg）。Fr.4（0.9 g）经制备液相色谱（流动相为甲醇和水，0~10 min，甲醇 20%；10~20 min，甲醇 20%~30%；20~30 min，甲醇 30%。）梯度洗脱，并采用 Sephadex LH-20 柱色谱（流动相为甲醇和水，比例为 30:70）分别纯化后得到化合物 **1**（9.8 mg）、**2**（10.4 mg）、**3**（7.2 mg）、**4**（9.1 mg）、**5**（10.6 mg）、**6**（6.8 mg）、**7**（8.3 mg）。

2 结果与分析

2.1 活性部位筛选结果

以维生素 C（Vc）为阳性对照，测定油橄榄果渣不同提取部位的 DPPH 清除率。结果如图 1 所示，建立的 Vc 标准曲线为 y=1.243 3x+0.491 2（R^2=0.995 1），经计算得 Vc 的半数抑制浓度（IC_{50}）为 12.96 μg·mL^{-1}。如图 2 所示，在测定的样品质量浓度范围内，随着

样品质量浓度不断增加，不同提取部位的 DPPH 清除率均在不断增加，且呈现出一定的量效关系。结果表明，在所测定的质量浓度范围内，油橄榄果渣不同提取部位对 DPPH ·自由基均有一定的清除能力，油橄榄果渣的石油醚部位（A）、乙酸乙酯部位（B）、正丁醇部位（C）和水部位（D）对 DPPH ·自由基的 IC_{50} 分别为 3 751.45、119.11、415.00 和 873.07 μg ·mL^{-1}，即各组 DPPH 清除率的大小顺序为乙酸乙酯部位（B）>正丁醇部位（C）>水部位（D）>石油醚部位（A），故乙酸乙酯部位的抗氧化活性较好。

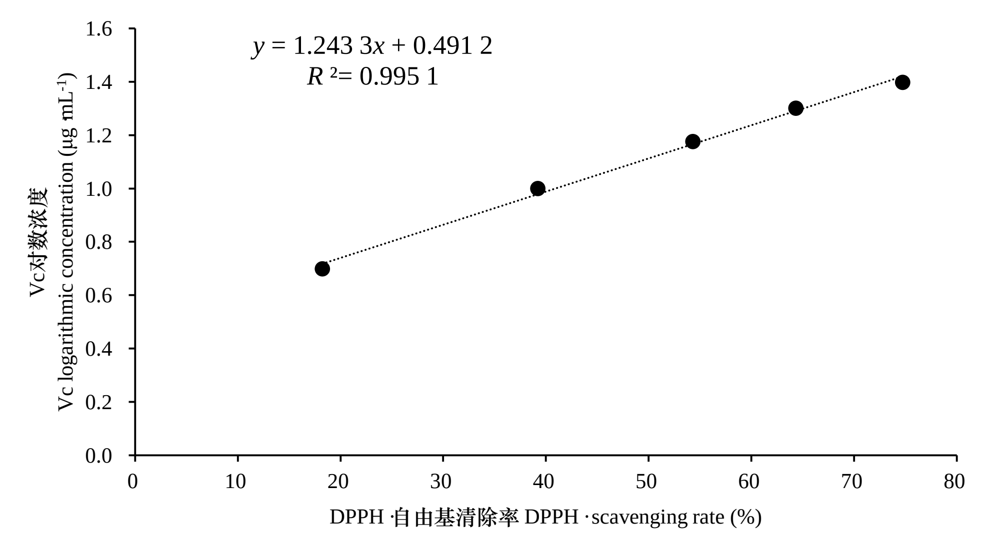
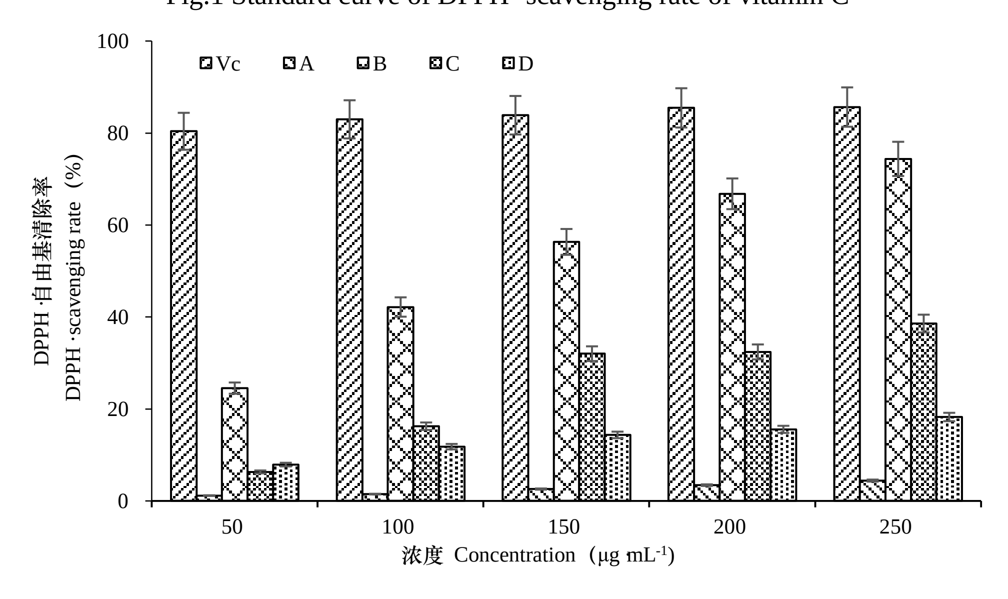


图 1 维生素 C 的 DPPH ·自由基清除率标准曲线

Fig.1 Standard curve of DPPH ·scavenging rate of vitamin C



Vc. 维生素 C；**A**. 石油醚部位；**B**. 乙酸乙酯部位；**C**. 正丁醇部位；**D**. 水部位。

Vc. Vitamin C; **A**. Petroleum ether extract; **B**. Ethyl acetate extract; **C**. N-butanol extract; **D**. Water extract.

图 2 油橄榄果渣不同提取部位的 DPPH ·自由基清除率

Fig.2 DPPH ·scavenging rate of different extracts of *Olea europaea* pomace

2.2 化学成分结构鉴定

化合物 **1**：白色针状结晶（$CHCl_3$-MeOH），mp237~238 ℃，三氯化铁（$FeCl_3$）+铁氰化钾（$K_3[Fe(CN)_6]$）试剂呈阳性。ESI-MS *m/z*: 169.2 [M-H]$^-$。IR ν_{max}^{KBr}(cm^{-1})：3 400，3 100，1 670，1 630，1 560，1 430，890，780，740。UV λ_{max}^{MeOH} (nm)：276。^{1}H-NMR (400 MHz,

DMSO-d_6) δ: 6.62 (2H, s, H-2, 6)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 119.4 (C-1)，107.5 (C-2, 6)，145.1 (C-3, 5)，136.4 (C-4)，165.7 (C-7)。上述数据与文献（杨寒冰等，2016）报道基本一致，故鉴定化合物 **1** 为没食子酸，分子式为 $C_7H_6O_5$。

化合物 **2**：淡黄色油状物。ESI-MS *m/z*: 177.1 [M+Na]$^+$。IR ν_{max}^{KBr}(cm^{-1})：3 387，1 606，1 525，808，769。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 6.65 (2H, m, H-2, 5)，6.51 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6)，3.61 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-8)，2.64 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-7)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 130.2 (C-1)，114.5 (C-2)，144.1 (C-3)，142.6 (C-4)，115.3 (C-5)，119.4 (C-6)，37.8 (C-7)，62.7 (C-8)。上述数据与文献（王晓飞等，2011）报道基本一致，故鉴定化合物 **2** 为羟基酪醇，分子式为 $C_8H_{10}O_3$。

化合物 **3**：白色粉末。ESI-MS *m/z*: 153.1 [M-H]$^-$。IR ν_{max}^{KBr}(cm^{-1})：3 420，3 200，1 700，1 650，1 600，1 509。UV λ_{max}^{MeOH}(nm)：260。^{1}H-MNR (400 MHz, CD_3OD) δ: 7.44 (1H, dd, J = 7.2, 2.0 Hz, H-6)，7.42 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2)，6.78 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-5)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 121.3 (C-1)，116.2 (C-2)，144.3 (C-3)，149.8 (C-4)，114.1 (C-5)，122.3 (C-6)，166.6 (C-7)。所得数据与文献（林启凰等，2020）报道基本一致，故鉴定化合物 **3** 为原儿茶酸，分子式为 $C_7H_6O_4$。

化合物 **4**：白色粉末。ESI-MS *m/z*: 139.2 [M+H]$^+$。IR ν_{max}^{KBr}(cm^{-1})：3 400，3 100，3 020，1 600，1 520，1 450，1 372，1 350，1 180，1 120，1 060，790，720。UV λ_{max}^{MeOH}(nm)：223，275。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 6.94 (2H, dd, J = 6.4, 2.4 Hz, H-2, 6)，6.71 (2H, dd, J = 6.4, 2.4 Hz, H-3, 5)，3.61 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-8)，2.64 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-7)。^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 129.5 (C-1)，129.7 (C-2, 6)，114.8 (C-3, 5)，155.5 (C-4)，38.3 (C-7)，63.1 (C-8)。以上数据与文献（王晓飞等，2011；王雪晶等，2015）报道基本一致，故鉴定化合物 **4** 为酪醇，分子式为 $C_8H_{10}O_2$。

化合物 **5**：白色针状结晶（MeOH），mp172~174 ℃。ESI-MS *m/z*: 289.2 [M-H]$^-$。IR ν_{max}^{KBr}(cm^{-1})：3 374，2 938，2 853，1 627，1 520，1 146。UV λ_{max}^{MeOH}(nm)：207，280。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 6.72 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5′)，6.68 (1H, dd, J = 8.7, 1.8 Hz, H-6′)，6.67 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2′)，5.88 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6)，5.80 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8)，4.55 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-2)，3.92 (1H, m, H-3)，2.79 (1H, dd, J = 15.0, 5.7 Hz, H-4b)，2.41 (1H, dd, J = 15.0, 8.7 Hz, H-4a)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 81.3 (C-2)，67.7 (C-3)，27.3 (C-4)，156.4 (C-5)，94.8 (C-6)，156.1 (C-7)，93.8 (C-8)，155.4 (C-9)，99.3 (C-10)，130.7 (C-1′)，115.1 (C-2′)，144.7 (C-3′, 4′)，114.3 (C-5′)，119.1 (C-6′)。所得数据与文献（曾顺等，2020）报道基本一致，故鉴定化合物 **5** 为儿茶素，分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$。

化合物 **6**：无色粉末。ESI-MS *m/z*: 169.1 [M+H]$^+$。IR ν_{max}^{KBr}(cm^{-1})：3 484，1 685，1 598，1 206，1 114，1 029。UV λ_{max}^{MeOH} (nm)：207，216，259，290。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 10.53 (br s, COOH)，8.04 (br s, OH)，7.45 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2)，7.28 (1H, dd, J = 8.0, 1.5 Hz, H-6)，6.68 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5)，3.80 (3H, s, OCH_3)。^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 124.4 (C-1)，116.1 (C-2)，152.5 (C-3)，148.6 (C-4)，114.0 (C-5)，123.3 (C-6)，171.2 (C-7)，56.3 (OCH_3)。以上波谱数据与文献（杨文强等，2012；李陆军等，2013）报道基本一致，故鉴定化合物 **6** 为香草酸，分子式为 $C_8H_8O_4$。

化合物 **7**：黄色针状结晶（MeOH），mp207~209 ℃，$FeCl_3$（乙醇溶液）反应显示蓝色。ESI-MS *m/z*: 181.1 $[M+H]^+$。IR ν_{max}^{KBr}(cm^{-1})：3 306，2 758，1 600，1 518，1 326，1 211，977，814，668，516。UV λ_{max}^{MeOH}(nm)：210，280，313。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 7.40 (1H, d, *J* = 12.8 Hz, H-7)，6.89 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2)，6.84 (1H, dd, *J* = 7.2, 2.0 Hz, H-6)，6.64 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-5)， 6.13 (1H, d, 12.8 Hz, H-8)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 127.6 (C-1)，116.1 (C-2)，146.5 (C-3)，148.3 (C-4)，115.6 (C-5)，122.7 (C-6)，146.5 (C-7)，114.8 (C-8)，170.4 (9-COOH)。以上波谱数据与文献（李胜华和牛友芽，2012；李海波等，2020）报道基本一致，故鉴定化合物 **7** 为咖啡酸，分子式为 $C_9H_8O_4$。

化合物 **8**：淡黄色针晶，mp81~83 ℃。ESI-MS *m/z*: 151.2 $[M-H]^-$。IR ν_{max}^{KBr}(cm^{-1})：3 195，2 860，1 700，1 620，1 520。UV λ_{max}^{MeOH}(nm)：310，279，214。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 9.69 (1H, s, 7-CHO)，7.43 (1H, br d, *J* = 6.8 Hz, H-6)，7.38 (1H, br s, H-2)，7.02 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-5)，6.21 (1H, s, OH)，3.95 (3H, s, 3-OCH_3)。^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 129.5 (C-1)，108.3 (C-2)，151.2 (C-3)，146.8 (C-4)，114.1 (C-5)，127.1 (C-6)，190.3 (C-7)，56.1 (3-OCH_3)。以上波谱数据与文献（罗川和张万年，2011；李陆军等，2013）报道基本一致，故鉴定化合物 **8** 为香草醛，分子式为 $C_8H_8O_3$。

化合物 **9**：白色针晶（MeOH），mp205~212 ℃，$FeCl_3$-$K_3[Fe(CN)_6]$反应呈蓝色，溴酚蓝溶液反应显黄色。ESI-MS *m/z*: 197.2 $[M-H]^-$。IR ν_{max}^{KBr}(cm^{-1})：3 485，2 916，2 848，1 686，1 600，1 525，1 436，1 378，1 282，1 204，1 112，1 027，873。UV λ_{max}^{MeOH}(nm)：220，274。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.22 (2H, s, H-2, 6)，3.78 (6H, s, 2-OCH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ:119.7 (C-1)，106.5 (C-2, 6)，145.7 (C-3, 5)，139.5 (C-4)，56.1 (2-OCH_3)，170.1 (COOH)。以上波谱数据与文献（舒任庚等，2017；莫楚铭等，2019）报道基本一致，故鉴定化合物 **9** 为丁香酸，分子式为 $C_9H_{10}O_5$。

化合物 **10**: 黄色粉末（MeOH），HCl-Mg 和 Molish 反应均呈阳性。ESI-MS *m/z*: 449.4 $[M+H]^+$。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1})：206，253，349。UV λ_{max}^{MeOH} (nm)：256，268，350。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.64 (1H, s, 5-OH)，7.35 (1H, dd, *J* = 1.8, 8.8 Hz, H-6′)，7.27 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2′)，6.82 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5′)，6.73 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8)，6.70 (1H, s, H-3)，6.39 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6)，5.01 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1″)，3.10~3.75 (5H, m, H-2″~6″)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 164.8 (C-2)，105.5 (C-3)，182.3 (C-4)，161.6 (C-5)，100.0 (C-6)，163.4 (C-7)，95.2 (C-8)，157.3 (C-9)，103.5 (C-10)，121.8 (C-1′)，114.1 (C-2′)，146.1 (C-3′)，150.2 (C-4′)，116.3 (C-5′)，119.4 (C-6′)，100.3 (C-1″)，73.6 (C-2″)，76.8 (C-3″)，69.9 (C-4″)，77.7 (C-5″)， 61.2 (C-6″)。以上数据与文献（刘芬芸等，2020）报道基本一致，故鉴定化合物 **10** 为木犀草苷，分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$。

化合物 **11**：白色粉末。ESI-MS *m/z*: 563.1 $[M+Na]^+$。IR ν_{max}^{KBr}(cm^{-1})：3 408，2 952，2 920，1 707，1 631，1 522，1 442，1 385，1 306，1 284，1 161，1 076，1 041。UV λ_{max}^{MeOH} (nm)：232，283。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 7.51 (1H, s)，6.69 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-5')，6.67 (1H, br s)，6.54 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-6')，6.07 (1H, q, *J* = 7.4 Hz, H-8)，5.91 (1H, s)，4.19 (1H, m, H-1'a)，4.11 (1H, m, H-1'b)，3.96 (1H, dd, *J* = 9.25, 4.6 Hz, H-5)，3.72 (1H, br s)，2.76 (2H, t, *J* = 7.0 Hz, H-b)，2.71 (1H, dd, *J* = 4.6, 14.5 Hz, H-6a)，2.43 (1H, dd, *J* = 9.25, 14.5 Hz, H-6b)，1.64 (3H, d, *J* = 7.4 Hz, H-10)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 93.8 (C-1), 153.8

(C-3)，107.9 (C-4)，30.4 (C-5)，39.9 (C-6)，171.8 (C-7)，123.5 (C-8)，129.0 (C-9)，12.1 (C-10)，167.3 (C-11)，66.1 (C-a)，35.0 (C-b)，50.6 (OCH3), 65.5 (C-1')，34.0 (C-2')，129.3 (C-3')，115.7 (C-4')，144.8 (C-5')，143.5 (C-6')，115.0 (C-7')，119.9 (C-8')，99.5 (C-1")，73.3 (C-2")，76.5 (C-3")，70.0 (C-4")，77.0 (C-5")，61.3 (C-6")。上述数据与文献（张泉修等，2017）报道基本一致，故鉴定化合物 **11** 为橄榄苦苷，分子式为 $C_{25}H_{32}O_{13}$。

化合物 **12**：白色粉末。ESI-MS *m/z*: 165.2 $[M+H]^+$。IR $\nu_{max}^{KBr}(cm^{-1})$：3 400，2 900，2 850，2 760，1 620，1 590。UV λ_{max}^{MeOH}(nm)：236，280。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.74 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-6)，6.70 (1H, dd, J = 6.4, 2.0 Hz, H-5)，6.68 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3)，5.90 (1H, m, H-8)，5.00 (2H, m, H-9)，3.77 (3H, s, 2-OCH_3)，3.32 (2H, d, J = 7.0 Hz, H-7)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 146.9 (C-1)，145.8 (C-2)，111.0 (C-3)，131.2 (C-4)，119.1 (C-5)，110.5 (C-6)，39.2 (C-7)，136.8 (C-8)，114.9 (C-9)，54.8 (2-OCH_3)。以上波谱数据与文献（薛刚强等，2014；王志宏，2018）报道基本一致，故鉴定化合物 **12** 为丁香酚，分子式为 $C_{10}H_{12}O_2$。

化合物 **13**：黄色粉末。ESI-MS *m/z*: 301.2 $[M-H]^-$。IR $\nu_{max}^{KBr}(cm^{-1})$：3 378，1 662，1 615，1 543，1 362，1 245。UV λ_{max}^{MeOH} (nm)：256，300，370。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 7.58 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2′)，7.47 (1H, dd, J = 6.4, 1.8 Hz, H-6′)，6.85 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-5′)，6.56 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8)，6.14 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6)。^{13}C-NMR (125MHz, DMSO-d_6) δ: 147.7 (C-2)，136.9 (C-3)，176.8 (C-4)，163.5 (C-5)，98.9 (C-6)，165.2 (C-7)，94.1 (C-8)，157.8 (C-9)，104.2 (C-10)，123.5 (C-1′)，115.7 (C-2′)，145.5 (C-3′)，147.5 (C-4′)，115.7 (C-5′)，120.9 (C-6′)。上述数据与文献（苏聪等，2015）报道基本一致，故鉴定化合物 **13** 为槲皮素，分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$。

化合物 **14**：黄色粉末。ESI-MS *m/z*: 285.1 $[M-H]^-$。IR $\nu_{max}^{KBr}(cm^{-1})$：3 413，1 653，1 609，1 512，1 443，1 373，1 265，1 164，1 119，1 030，838。UV λ_{max}^{MeOH}(nm)：268，346。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.90 (1H, s, 5-OH)，7.34 (2H, dd, J = 6.8, 2.0 Hz, H-2′, 6′)，6.84 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-5′)，6.60 (1H, s, H-3)，6.38 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8)，6.13 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-6)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 148.9 (C-2)，101.5 (C-3)，180.6 (C-4)，160.4 (C-5)，97.5 (C-6)，163.1 (C-7)，92.6 (C-8)，162.5 (C-9)，102.9 (C-10)，120.5 (C-1′)，115.0 (C-2′)，156.5 (C-3′)，144.8 (C-4′)，112.7 (C-5′)，117.2 (C-6′)。以上波谱数据与文献（贾瑞芳等，2021）报道基本一致，故鉴定化合物 **14** 为木犀草素，分子式为 $C_{15}H_{10}O_6$。

化合物 **15**：淡黄色粉末（MeOH），在紫外灯下观察呈浅蓝色荧光。ESI-MS *m/z*: 609.1 $[M-H]^-$。IR $\nu_{max}^{KBr}(cm^{-1})$：3 430，1 655，1 607，1 509，1 456，1 365，1 300，1 205。UV λ_{max}^{MeOH} (nm)：363，251，210。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.43 (1H, br s, 5-OH)，7.43 (2H, dd, J = 6.4, 2.5 Hz, H-2′, 6′)，6.71 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-5′)，6.24 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8)，6.08 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6)，5.23 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-1″)，4.26 (1H, br s, H-1‴)，1.00 (3H, d, J = 4.8 Hz, CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 156.0 (C-2)，132.8 (C-3)，176.8 (C-4)，160.7 (C-5)，98.3 (C-6)，163.5 (C-7)，93.3 (C-8)，156.1 (C-9)，103.4 (C-10)，120.7 (C-1′)，114.7 (C-2′)，147.8 (C-3′)，144.2 (C-4′)，115.7 (C-5′)，121.1 (C-6′)，100.7 (C-1″)，73.8 (C-2″)，76.1 (C-3″)，70.0 (C-4″)，75.6 (C-5″)，66.5 (C-6″)，100.2 (C-1‴)，69.8 (C-2‴)，69.5 (C-3‴)，71.3 (C-4‴)，67.7 (C-5‴)，17.2 (C-6‴)。以上数据与文献（夏新中等，2010）报道基本一致，故鉴定化合物 **15** 为芦丁，分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$。

化合物 **16**：白色粉末。ESI-MS *m/z*: 471.1 [M-H]⁻。IR ν_{max}^{KBr}(cm^{-1})：3 400，1 695。UV λ_{max}^{MeOH}(nm)：215。^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 5.24 (1H, br s, H-12)，3.50 (2H, m, H-2)，3.38 (2H, m, H-3)，1.51 (3H, s, H-23)，1.38 (3H, s, H-24)，1.29 (3H, s, H-25)，1.19 (3H, s, H-26)，0.98 (3H, s, H-27)，0.85 (3H, s, H-29)，0.82 (3H, s, H-30)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 46.1 (C-1)，67.5 (C-2)，82.6 (C-3)，39.3 (C-4)，55.3 (C-5)，18.6 (C-6)，32.8 (C-7)，39.4 (C-8)，47.3 (C-9)，38.2 (C-10)，23.9 (C-11)，122.1 (C-12)，144.1 (C-13)，41.5 (C-14)，27.6 (C-15)，23.1 (C-16)，47.6 (C-17)，41.3 (C-18)，46.1 (C-19)，30.7 (C-20)，33.7 (C-21)，32.5 (C-22)，16.7 (C-23)，29.3 (C-24)，17.3 (C-25)，17.5 (C-26)，26.1 (C-27)，179.2 (C-28)，33.4 (C-29)，23.1(C-30)。以上数据与文献（李杰等，2020）报道基本一致，故鉴定化合物 **16** 为山楂酸，分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$。

化合物 **17**：白色无定形粉末（MeOH）。ESI-MS *m/z*: 455.1 [M-H]⁻。IR ν_{max}^{KBr}(cm^{-1})：3 407，2 930，1 694，1 450，1 380，1 272，1 050。UV λ_{max}^{MeOH}(nm)：212。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 5.21 (1H, t, *J* = 6.0 Hz, H-12)，3.15 (1H, dd, *J* = 13.2, 5.2 Hz, H-3)，1.16 (3H, s, 30-CH_3)，0.98 (3H, s, 29-CH_3)，0.96 (3H, s, 27-CH_3)，0.94 (3H, s, 25-CH_3)，0.91 (3H, s, 26-CH_3)，0.82 (3H, s, 23-CH_3)，0.78 (3H, s, 24-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 39.9 (C-1)，28.9 (C-2)，79.9 (C-3)，40.0 (C-4)，56.9 (C-5)，19.7 (C-6)，34.2 (C-7)，40.7 (C-8)，48.8 (C-9)，37.7 (C-10)，24.1 (C-11)，123.8 (C-12)，145.4 (C-13)，43.0 (C-14)，29.0 (C-15)，24.2 (C-16)，47.8 (C-17)，42.9 (C-18)，47.4 (C-19)，31.8 (C-20)，35.0 (C-21)，34.0 (C-22)，28.0 (C-23)，16.5 (C-24)，16.0 (C-25)，17.9 (C-26)，26.5 (C-27)，182.0 (C-28)，33.7 (C-29)，24.4 (C-30)。以上波谱数据与文献（舒任庚等，2017；赵明等，2020）报道基本一致，故鉴定化合物 **17** 为齐墩果酸，分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$。

3 讨论与结论

油橄榄果渣是橄榄油加工过程中产生的废弃物，其化学成分以黄酮类、三萜类和苯丙素类化合物居多，具有抗氧化、抗炎、抗菌和降血糖等药理作用。本文测定了油橄榄果渣中不同提取部位清除 DPPH 自由基的能力，结果表明乙酸乙酯部位具有显著的抗氧化活性，其 DPPH 清除能力的 IC_{50} 为 119.11 μg·mL^{-1}。在此基础上，利用多种柱色谱技术从油橄榄果渣的乙酸乙酯部位中分离得到 17 个化合物，并运用核磁共振波谱等方法鉴定了化合物的结构。17 个化合物中，黄酮类化合物有 5 个、萜类化合物有 3 个、苯丙素类化合物有 3 个，其含量分别占乙酸乙酯部位的 0.09%、0.79%和 0.03%。其中，没食子酸（**1**）、香草酸（**6**）、咖啡酸（**7**）、丁香酸（**9**）和芦丁（**15**）为首次从油橄榄果渣中分离得到的化合物。没食子酸（**1**）、咖啡酸（**7**）和丁香酸（**9**）均具有明显的抗氧化、抗炎和抗肿瘤等药理活性（杨九凌等，2013；郑雪花等，2017； Kahkeshani et al., 2019；dos Santos et al., 2020）。香草酸（**6**）不仅具有抗氧化和抗炎的作用，还能抑制血小板聚集（孔令雷等，2020），尤其对二磷酸腺苷（adenosine diphosphate, ADP）、花生四烯酸（arachidonic acid, AA）和凝血酶（thrombin, THR）诱导引起的血小板聚集具有显著抑制作用。芦丁（**15**）为一种重要的黄酮类化合物，能够显著减弱 1-甲基-4-苯基吡啶离子（MPP^+）诱导的细胞活力丧失，减轻活性氧（ROS）和一氧化氮（NO）的产生，并抑制抗氧化酶活性的破坏，此外，芦丁也降低了用 MPP^+ 处理的人神经母细胞瘤细胞（SH-SY5Y）细胞中 γH2AX 和 COX-2 的蛋白质表达水平（Enogieru et al., 2021）。

化合物的抗氧化活性与其结构中羟基的数量有关（原姣姣，2016），如羟基酪醇（**2**）的抗氧化活性高于酪醇（**4**）。当化合物有多个酚羟基时，其相对位置决定了抗氧化活性的

强弱，即邻位 >对位>间位。苯环上 4 位键合碳碳双键或其它供电子基团，可能通过 π-π 或 p-π 共轭体系使化合物结构更加稳定从而提高抗氧化活性（Xie et al., 2015），如咖啡酸（**7**）的抗氧化活性高于原儿茶酸（**3**）和香草醛（**8**）。而黄酮类化合物 B 环上 3′和 4′位的邻二酚羟基能显著提高其抗氧化活性（Zuo et al., 2018），本文中化合物 **10**、**13**、**14**、**15** 的结构符合这个特征。橄榄苦苷（**11**）仅存在于木犀科植物中，由三个结构亚基羟基酪醇、亚麻酸和葡萄糖分子组成，因其具有羟基酪醇的结构，有较强的抗氧化活性。综上，可初步推测油橄榄果渣的抗氧化活性与其中的黄酮类和裂环烯醚萜类化合物有关（Liu et al., 2014）。此外，据文献报道（Joaquín et al., 2018；Jiménez-Herrera et al., 2019；袁静等，2021；Tian et al., 2021），乙酸乙酯部位分离得到的 17 个化合物均表现出不同程度的抗氧化能力，证实了油橄榄果渣具有良好的抗氧化活性。

生物机体内每天不断产生自由基，过量的自由基造成的氧化损伤对机体形成不可避免的伤害，因此，寻找天然的抗氧化剂就显得至关重要。油橄榄果渣作为一种生物废弃物，具有良好的抗氧化活性，可作为天然抗氧化剂的原料，如何高效、宏量富集所分离得到的这些化合物，以及如何将其开发成商品化的天然抗氧化剂，有待于进一步系统和深入的研究。此外，本文为今后油橄榄果渣的高值化利用及天然抗氧化剂的开发提供了一定的参考依据。

参考文献:

CLARO-CALA CM, QUINTELA JC, PEREZ-MONTERO M, et al., 2020. Pomace olive Oil concentrated in triterpenic acids restores vascular function, glucose tolerance and obesity progression in mice [J]. Nutrients, 12(2): 323.

CSS A, JS A, DRG A, et al., 2019. Micronization and granulometric fractionation improve polyphenol content and antioxidant capacity of olive pomace [J]. Ind Crop Prod, 137: 347-355.

DOS SANTOS DM, SANCHES MP, POFFO CM, et al., 2020. Syringic and cinnamic acids antiradical/antioxidant activities as *R. ferruginea* extract components and membrane physico-chemical influence [J]. J Mol Struct, 1220: 128749.

ENOGIERU AB, HAYLETT W, HISS D, et al., 2021. Inhibition of γH2AX, COX-2 and regulation of antioxidant enzymes in MPP^+-exposed SH-SY5Y cells pre-treated with rutin [J]. Metab Brain Dis, 36(7): 2199-2130.

GUO ZB, JIA XG, ZHENG ZC, et al., 2018. Chemical composition and nutritional function of olive (*Olea europaea* L.): a review [J]. Phytochem Rev, 17(5): 1091-1110.

JIA RF, LIU HX, HUANG ML, et al., 2021. Chemical constituents from *Agastache rugosa*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 52(10): 2884-2889. ［贾瑞芳，刘荷秀，黄美玲，等，2021. 苏藿香化学成分研究[J]. 中草药，52(10)：2884-2889.］

JIMENEZ-HERRERA R, PACHECO-LOPEZ B, PERAGON J, 2019. Water stress, irrigation and concentrations of pentacyclic triterpenes and phenols in *Olea europaea* L. cv. Picual Olive Trees [J]. Antioxidants, 8(8): 294.

JOAQUIN V, HOLGADO F, GLORIA MR, et al., 2018. Concentrates of triterpenic acids obtained from crude olive pomace oils: characterization and evaluation of their potential antioxidant activity [J]. J Sci Food Agric, 98(13): 4837-4844.

KAHKESHANI N, FARZAEI F, FOTOUHI M, et al., 2019. Pharmacological effects of gallic acid in health and diseases: A mechanistic review [J]. Iran J Basic Med Sci, 22(3): 225-237.

KONG LL, WANG HG, LIU CD, et al., 2020. Antiplatelet aggregation effect of vanillic acid *in vitro* and *in vivo*[J]. Chin J Pharmacov, 17(6): 342-347. ［孔令雷，王海港，刘成娣，等，

2020. 香草酸抗血小板聚集作用的体内外研究[J]. 中国药物警戒，17(6)：342-347.]
LI CA, TIAN LP, CAI M, et al., 2022. Study on the component, antioxidant and antibacterial properties of ethanol extracts from olive pomace[J]. Nat Prod Res Dev, 34(1): 7-15. [李春爱，田立鹏，蔡梦，等，2022. 橄榄果渣乙醇提取物成分分析及抗氧化和抑菌性能研究[J]. 天然产物研究与开发，34(1):7-15.]
LI LJ, SONG J, FENG LB, 2013. Chemical constituents in ethyl acetate fraction from roots of *Dendropanax proteus*[J]. Drugs Clin, 28(2):144-146. [李陆军，宋杰，冯丽彬，2013. 变叶树参根醋酸乙酯部位化学成分研究[J]. 现代药物与临床, 28(2):144-146.]
LIN QH, ZHANG N, CHEN ZW, et al., 2020. Chemical constituents of *Acalypha wilkesiana* leaves [J]. J Chin Med Mat, 43(6): 1367-1370. [林启凰，张娜，陈仲巍，等，2020. 红桑叶化学成分研究[J]. 中药材，43(6)：1367-1370.]
LI SH, NIU YY, 2012. Study on chemical constituents in *Cryptotaenia japonica*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 43(12): 2365-2368. [李胜华，牛友芽，2012. 鸭儿芹的化学成分研究[J]. 中草药，43(12)：2365-2368.]
LI HB, MA JF, PANG QQ, et al., 2020. Research on chemical constituents of G*ardenia jasminoides*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 51(22): 5687-5697. [李海波，马金凤，庞倩倩，等，2020. 栀子的化学成分研究[J]. 中草药，51(22)：5687-5697.]
LIU X, ZHU LC, TAN J, et al., 2014. Glucosidase inhibitory activity and antioxidant activity of flavonoid compound and triterpenoid compound from *Agrimonia Pilosa* Ledeb [J]. Bmc Complem Altern M, 14(1): 12-12.
LUO C, ZHANG WN, 2011. Chemical constituents of *Opuntia milpa* (I)[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 42(3): 437-439. [罗川，张万年，2011. 米邦塔仙人掌化学成分研究(Ⅰ)[J]. 中草药，42(3)：437-439.]
LIU FY, ZHANG DL, HOU WB, et al., 2020. Study on chemical constituents from seeds of *Trigonella foenum-graecum*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 51(1): 31-35. [刘芬芸，张东丽，侯文彬，等，2020. 胡芦巴种子化学成分研究[J]. 中草药，51(1)：31-35.]
LI J, LI ZL, JIA RF, et al., 2020. A new triterpene isolated from leaves of *Phyllantus acidus*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 51(3): 571-575. [李杰，李振麟，贾瑞芳，等，2020. 西印度醋栗叶中 1 种新三萜的分离与鉴定[J]. 中草药，51(3)：571-575.]
MO CM, CHEN XM, GUO LB, et al., 2019. Study on chemical constituents from *Pouzolzia zeylanica* var. *microphylla*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 50(6): 1294-1298. [莫楚铭，陈先枚，郭丽冰，等，2019. 多枝雾水葛化学成分研究[J]. 中草药，50(6):1294-1298.]
SPERONI CS, GUERRA DR, BENDER A, et al., 2020. Micronization increases the bioaccessibility of polyphenols from granulometrically separated olive pomace fractions [J]. Food Chem, 344(10): 128689.
SU C, YANG WQ, JIANG D, et al., 2015. Flavonoids from *Urena lobata*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 46(14): 2034-2039. [苏聪，杨万青，蒋丹，等，2015. 地桃花中黄酮类成分研究[J]. 中草药，46(14)：2034-2039.]
SU Y, YU Q, LIU YR, et al., 2021. Preparation of olive and American ginseng koji[J]. Food Sci Technol, 46(4): 82-86. [苏瑶，于倩，刘宜睿，等，2021. 油橄榄西洋参药曲的研制[J]. 食品科技，46(4)：82-86.]
SHU RG, CAI H, WANG XM, et al., 2017. Chemical constituents of *Glechoma longituba*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 48(20): 4215-4218. [舒任庚，蔡慧，王晓敏，等，2017. 连钱草化学成分研究[J]. 中草药，48(20)：4215-4218.]

TIAN C, LIU X, CHANG Y, et al., 2021. Investigation of the anti-inflammatory and antioxidant activities of luteolin, kaempferol, apigenin and quercetin [J]. S Afr J Bot, 137: 257-264.

WANG Z, 2012. Study on extraction and separation process of maslinic acid and oleanolic acid from *Olea europaea* L. pomace [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology: 1-58. [王着，2012. 油橄榄果渣中山楂酸和齐墩果酸提取分离工艺研究[D]. 兰州：兰州理工大学：1-58.]

WANG ZH, 2018. Study on preparation and biological activity of polyphenols actives from olive pomace[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry: 1-122. [王志宏，2018. 油橄榄果渣多酚活性物制备及其生物活性研究[D]. 北京：中国林业科学研究院：1-122.]

WANG XF, LI C, ZHENG YY, et al., 2011. Polyphenols from leaves of *Olea europaea* [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 42(5): 848-851. [王晓飞，李辰，郑媛媛，等，2011. 油橄榄叶多酚类成分研究[J]. 中草药，42(5)：848-851.]

WANG XJ, XIE X, LUO X, et al., 2015. Chemical constituents from *Rhodiola wallichiana* var. *cholaensis*(I)[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 46(23): 3471-3474. [王雪晶，谢雪，罗鑫，等，2015. 大株红景天化学成分研究（I）[J]. 中草药，46(23)：3471-3474.]

XIA XZ, ZHOU SX, TU PF, 2010. Chemical constituents of *Lespedeza vulgate* (II)[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 41(9): 1432-1435. [夏新中，周思祥，屠鹏飞，2010. 细梗胡枝子化学成分的研究(II)[J]. 中草药，41(9)：1432-1435.]

XIE PJ, HUANG LX, ZHANG CH, et al., 2015. Phenolic compositions, and antioxidant performance of olive leaf and fruit (*Olea europaea* L.) extracts and their structure-activity relationships [J]. J Funct Foods, 16: 460-471.

XUE GQ, DU J, PAN XY, et al., 2014. Chemical constituents of *Scrophularia ningpoensis* root[J]. J Chin Med Mat, 37(9): 1597-1599. [薛刚强，杜婧，潘新艳，等，2014. 玄参化学成分研究[J]. 中药材，37(9)：1597-1599.]

YANG HB, YANG WQ, SONG M, et al., 2016. Phenolic constituents of *Galla Chinensis* and their antiviral activity[J]. J Chin Pharm Univ, 47(5): 566-569. [杨寒冰，杨文强，宋敏，等，2016. 五倍子中酚性化学成分及其抗病毒活性[J]. 中国药科大学学报，47(5)：566-569.]

YANG WQ, WANG HC, WANG WJ, et al., 2012. Chemical constituents from the fruits of *Areca catechu*[J]. J Chin Med Mat, 35(3): 400-403. [杨文强，王红程，王文婧，等，2012. 槟榔化学成分研究[J]. 中药材，35(3)：400-403.]

YANG JL, ZHU XL, LI CW, et al., 2013. Research progress on chemical constituents and pharmacological activities of *Moringa oleifera* leaves[J]. Chin Pharm J, 48(8): 577-582. [杨九凌，祝晓玲，李成文，等，2013. 咖啡酸及其衍生物咖啡酸苯乙酯药理作用研究进展[J]. 中国药学杂志，48(8)：577-582.]

YU H, HU XC, ZHANNG DL, et al., 2021. Chemical constituents in fruits of *Rhodomyrtus tomentosa*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 52(5): 1252-1257. [于欢，胡雪纯，张冬丽，等，2021. 桃金娘果实的化学成分研究[J]. 中草药，52(5):1252-1257.]

YUAN JJ, 2016. Enzymolysis mechanism from oleuropein extract and structure-activity relationship of phenolic products [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry: 1-178. [原姣姣，2016. 橄榄苦苷提取物的酶解机制及酚类产物的活性构效关系研究[D]. 中国林业科学研究院:1-178.]

YUAN J, LIANG WY, YUAN YB, et al, 2021. Research progress on chemical constituents and pharmacological activities of *Moringa oleifera* leaves[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 52(14) : 4422-4432. [袁静，梁文仪，袁永兵，等，2021. 辣木叶化学成分和药理活性的研究进展

[J]. 中草药，52(14):4422-4432.]

ZHANG HL, WU Q, CHI YL, et al., 2016. Main chemical components in fresh olive pomace[J]. Chin Oils Fats, 41(9): 103-106. [张华玲，吴琴，迟原龙，等，2016. 鲜油橄榄果渣的主要化学成分分析[J]. 中国油脂，41(9):103-106.]

ZHANG J, BU LN, PEI D, et al., 2013. Screening for anti-diabetic effective fraction in leaves of *Olea europaea*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 44(13): 1807-1810. [张佳，卜令娜，裴栋，等，2013. 油橄榄叶抗糖尿病活性部位筛选[J]. 中草药，44(13)：1807-1810.]

ZENG S, YUAN MM, OUYANG L, et al., 2020. Chemical constituents from *n*-butanol extract of *Pyrrosia petiolosa* stems and leaves[J]. J Chin Med Mat, 43(7): 1614-1618. [曾顺，袁铭铭，欧阳兰，等，2020. 有柄石韦正丁醇部位化学成分研究[J]. 中药材，43(7)：1612-1616.]

ZHANG QX, LIU YL, LI XR, et al., 2017. Chemical constituents from *Ilex pubescens*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 48(9): 1730-1734. [张泉修，刘艳丽，李笑然，等，2017. 广西毛冬青的化学成分研究[J]. 中草药，48(9)：1730-1734.]

ZHAO M, ZHAO YN, LI J, et al., 2020. Chemical constituents from barks of *Betula platyphylla*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 51(16): 4117-4123. [赵明，赵英楠，李军，等，2020. 白桦树皮化学成分研究[J]. 中草药，51(16)：4117-4123.]

ZHENG XH, YANG J, YANG YH, 2017. Research progress on pharmacological effects of gallic acid[J]. Chin Hosp Pharm J, 37(1): 94-98. [郑雪花，杨君，杨跃辉，2017. 没食子酸药理作用的研究进展[J]. 中国医院药学杂志，37(1)：94-98.]

ZUO AR, DONG HH, YU YY, et al., 2018. The antityrosinase and antioxidant activities of flavonoids dominated by the number and location of phenolic hydroxyl groups [J]. Chin Med-UK, 13(1): 1-12.